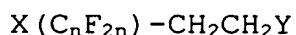


Partial English Translation of JP 1964-18112A

CLAIM

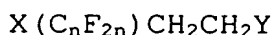
1. A process for converting a halide represented by the following formula



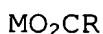
(wherein X represents fluorine or CH_2CH_2Y , Y represents bromine or iodine, and n represents a number from 1 to about 16) into an ester represented by the following formula



(wherein Z represents fluorine or an $RCO_2CH_2CH_2-$ group and n is as specified above), comprising heating the halide represented by the formula



together with an alkali metal carboxylate represented by the following formula



(wherein M represents an alkali metal, and RCO_2 represents a mono- or polycarboxylic organic acid residue bearing no nucleophilic substituents) for 1 to 30 hours, under autogenous pressure, at a reaction temperature ranging from about 125 to 200 °C, in a monohydric alcohol solvent which has a dielectric constant at 25 °C of about 17.5 or less, to obtain from the reacted mixture the ester represented by the formula



16 B 6
(16 C 6)
(16 D 41)
(26 B 14)

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭39-18112

公 告 昭 39. 8. 28

(全5頁)

化学的方法

特 願 昭 38-1384
出 願 日 昭 38.1.17
優先権主張 1962.1.18 (アメリカ国)
発 明 者 ロス、ウエイド、フアツク
アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン8区、ドレイトン、ドライブ2650
出 願 人 イー、アイ、デュボン、デ、ニモアス、エンド、コンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン98区、マーケット、ストリート1007
代 表 者 ジョージ、ダブリュー、ウォーカー
代 理 人 弁理士 中松潤之助

発明の詳細な説明

本発明は $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{Br}$ 又は I) の構造を有するハロゲン化物を $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CR}$ の構造を有するエステルに転化する方法に指向されている。

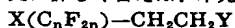
ハロゲン化物 $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ は容易に入手し得る。この系統の化合物は、それ等を他の有用なる生成物に転化する適当なる方法があれば、価値ある中間物系であり得る可能性を有する。かかる生成物の1型式は対応するエステル $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CR}$ である。これ等のハロゲン化物をエステルに転化する1方法が記載されていて、その方法は対応する酸を溶剤として使用して金属カルボン酸塩と反応させることを必要とするものである。飽和エステル類製造には或る程度有用ではあるが、その方法は、アクリル型不飽和エステル製造のためには、エステル生成物と不飽和酸溶剤との何れもが反応中に重合することによつて制約されている。重合抑制剤、例えばヒドロキノンの添加はこの不利を或る程度軽減するが重合体となつて失われる収量減失は依然として高い。

ハロゲン化物をエステルに転化する他の既知方法は酸の銀塩との反応を必要とする。或る場合には、収量は良好ではあるが、反応が緩慢であつて生成物、銀ハロゲン化物、を銀の有用なる形に再転化する経費がその方法を経済的に非魅力的なものにする。当然銀はそれを回収、再使用せずにおくには余りに高価である。

従つて本発明の目的の一つは $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ の構造を有するハロゲン化物を $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CR}$ ($\text{Y}=\text{Br}$ 又は I) の構造を有するエステルに転化する新方法の提供にある。別の目的はエステルを可成り高い収率にて得るところのその種の方法を提供することにある。更に別の目的は、比較的高価でない試薬を使用する新方法を提供することにあつて、その方法は不飽和エステル類の重合を生じしないもの

である。更に別の目的は相当有用なるエステル類の提供にある。これ等の目的及び他の目的は下文にて明らかとなるであろう。

更に詳しく言えば、本発明は、



の構造を有するハロゲン化物を



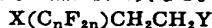
の構造を有するハロゲン化物を有するエステル類に転化する方法に指向されている〔但し、 X は弗素又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ であり、 Y は臭素又は沃素であり、 Z は弗素又は $\text{RCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である； RCO_2- 基は親核性置換分のないモノ又はポリカルボン有機酸の残りであり、 n は1-16である〕；前述の方法は、ハロゲン化物 $\text{X}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ を 25°C に於て約17.5より低い誘電率を有する無水一価アルコール溶剤中に於てアルカリ金属カルボン酸塩 MO_2-CR と共に、約 125°C ~ 約 200°C の反応温度に於て約1-約30時間自己圧力下にて加熱すること及びエステル $\text{Z}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CR}$ を反応混合物から回収することからなる；〔但し、爾後記載され且特許請求される如く、 M はアルカリ金属である〕。

本発明の目的のためには、親核性置換分は、置換可能な置換分を含有する有機分子と、その置換分を安定分子として又は陰イオンとして直接に置換するか又は置換可能な置換分を有する炭素の隣位の炭素から水素を抽出して続いてその基を安定分子として又は陰イオンとして失うことによつて、反応するものである。前者の場合には、置換分は有機分子に結合されるが、後者の場合には有機分子はオレフィンに転化される。親核性置換分の実例はアミノ基、メルカプト及び硫化基及びアルコール、フェノール及びメルカプタンの陰イオンである。

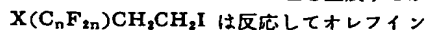
本発明の新方法はハロゲン化物



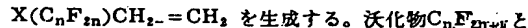
を有機、モノ又はポリカルボン酸のアルカリ金属塩と反応させてエステル $\text{Z}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CR}$ を生成することにある。ハロゲン化物 $\text{X}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ は、他の周知の過フルオールアルキルハロゲン化物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Y}$ 及び $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{Y}$ とは、それ等が親核試薬の存在に於て脱ハロゲン化水素してオレフィン、即ち $\text{X}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}=\text{CH}_2$ になる強い傾向を示すが他のハロゲン化物はそれをためし得ない点に於て異なる。ハロゲン化物



は通常のハロゲン化アルキル $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ とは、前者が後者よりも遙かに容易に脱ハロゲン化水素する点に於ても異なっている。例えば、沃化エチル及びブチルは強親核性トリメチル、トリエチル及びトリブチルアミンと反応して対応するアンモニウム塩を生成するが、沃化物



は反応してオレフィン



を生成する。沃化物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Y}$ と

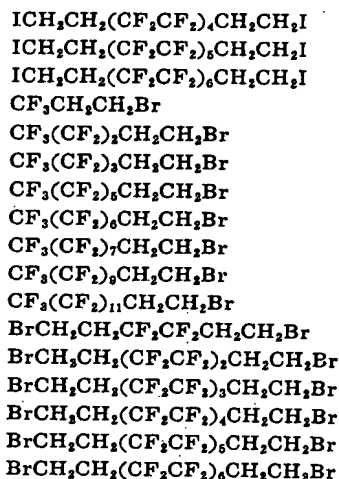
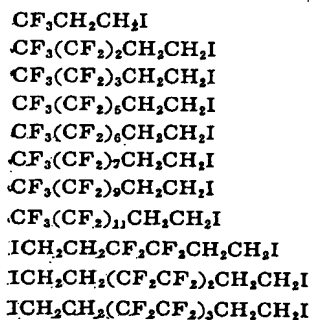
$C_nF_{2n-1}CH_2I$ は全然反応しない。この理由により、ハロゲン化物 $X(C_nF_{2n})CH_2CH_2Y$ をアルカリ金属炭ボン酸塩を以て置換反応を受けさせることは困難である。ハロゲン化アルキルに対する技術界の方法。即ち、下位アルコール類、テトラヒドロフラン、水又はジメチルホルムアミドを溶剤として使用する方法はハロゲン化物の大部分がオレフィンに転化されるという結果を生ずる。これは後記の代表的实例に於て実証される。併し、反応を誘電率が25℃に於て約17.5以下の一価アルコール中に行なえば、オレフィンは生成されず或は僅かな程度にて生成されるだけである。低い誘電率の溶剤中では比較的多量のオレフィンが生成されることを示す理論的基礎(例えば、

Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, 1953, It-haca, N. Y., Chapter III, P 453 参照)

から予測されることはここは明らかに背反する。

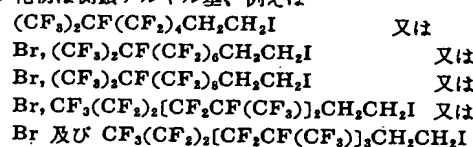
経験は、ハロゲン化物 $X(C_nF_{2n})CH_2CH_2Y$ と、不飽和酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸等の酸のアルカリ金属塩との反応を(対応する酸を溶剤として使用)、比較的高温に於て行なう場合には、得られる生成物の大部分が重合物であることを示している。これは、たとえエステルが究局には重合体製造を目途とするものではあつても極めて望ましくないことであつて、それは重合体の性質に対して何等制御が加えられていないが故である。重合抑制剤の使用はこの問題を解決しない。塩に対応する酸を溶剤として使用することは第2の欠点、即ちそれ等が反応条件に於て液状であるものに限定されることに悩むのである。又多くの酸、特に多塩基酸は著しく濃縮された場合は、無水物と水とを生成する傾向があるために、加熱し得ない。酸の使用は腐蝕の問題をも提起し、従つて使用し得る装置の種類を限定する。

この新方法は、ハロゲン化物 $X(C_nF_{2n})CH_2-CH_2Y$ 、アルカリ金属のモノ又はポリカルボン酸塩及びアルコール溶剤との混合物、通常は溶液を125℃〜約200℃に於て1〜約30時間自己圧力下にて加熱し、而して反応混合物からエステルを回収することによつて行われる。ハロゲン化物 $X(C_nF_{2n})CH_2CH_2Y$ は3〜約18個の炭素原子を含有して差支えない。本法に於てはnの全価が有用ではあるが、得られる生成物の有用性を基準とする好適なる種類はnが3〜約14のものである。代表的なる発足ハロゲン化物は



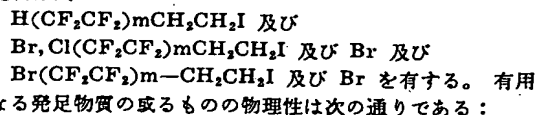
等を包含する。

本発明実施に用い得る他のポリフルオールアルキルハロゲン化物は側鎖アルキル基、例えば



又は Br を包含するものである。

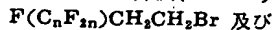
本発明に使用し得る別のポリフルオールアルキルハロゲン化物は式



化 合 物	沸点 ℃/mmHg
$CF_3CH_2CH_2I$	90/760
$CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2I$	62/100
$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2I$	138°~140°/760°
$CF_3(CF_2)_4CH_2CH_2I$	180°/760
$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2I$	73°/8
$CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2I$	融点 55—56°
$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2I$	融点 82—83°
$ICH_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2I$	融点 112.5—113.5
$CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2Br$	97.8/747
$BrCH_2CH_2(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2Br$	融点 53.5—54.5
$BrCH_2CH_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2Br$	82/1.0

沃化物 $F(C_nF_{2n})CH_2CH_2I$ は Haszeldine 等 (I. Chem. Soc., 2856 (1949); 3041 (1950) 及び Park 等 (J. Org. Chem., 23, 1166 (1958) の方法によつて、即ちエチレンへの $F(C_nF_{2n})I$ の熱的又は光化学的添加によつて製造し得る。種々の種類の沃化物 $F(C_nF_{2n})I$ を

Haszeldine[*Nature*, 167, 139(1951)], Hauptsrhein等[JACS, 79, 2549 (1957)]又は Lezerte等[カナダ特許583873]の方法によつて製造し得る。沃化物 $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ は Brace 特許申請 90911 (1961年2月23日提出)及び57388(1960年9月21日提出許可1961年6月9日)の方法による $\text{I}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{I}$ とエチレンとの反応によつて得られる。沃化物 $\text{I}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{I}$ は前記 Haszeldine の方法(Nature)によつて得られる臭化物



$\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ は Smelly の方法(特許請求36706, 1960年6月17日提出)により、 $\text{F}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{Br}$ と $\text{Br}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{Br}$ をエチレンに加えることによつて得られる。発足臭化物 $\text{F}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{Br}$ と $\text{Br}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{Br}$ は Hauptsrhein 等の方法[JACS 80, 851(1958)]又は前記 Lezerts の方法によつて得られる。

本発明実施に用い得るアルカリ金属カルボン酸塩は通常リチウム、ナトリウム又はカリウム塩である。ルビジウム及びセシウム塩も使用し得るが、それ等は高価である。酸は親核性置換のないものでなければならぬ。従つてそれ等はメルカプト、硫化物及びアミノ基並にアルコールの塩類、メルカプタン類及びフェノール基類のないものでなければならぬ。ホスフィン、アルシノ等の如き他の普通でない親核性基も在つてはならぬ。塩基性窒素を含有する窒素複素環式化合物、例えばピリジン及びその関係化合物の誘導体、も在つてはならぬ。後記酸類の塩を使用し得る。蟻酸、酢酸プロピオン酸、酪酸、ピバール酸、吉草酸、カプロン酸、ペラルゴン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、エナント酸、ヘキサヒドロ安息香酸、樟脳酸、アクリル酸、メタクリル酸、 α -クロルアクリル酸、クロトン酸、チグリン酸、ビニル酢酸、オレイン酸、ウンデシレン酸、プラジジン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、安息香酸、ニトロ安息香酸、ナフトエ酸、フェニル酢酸、ナフチル酢酸、フタル酸、イソフタル酸、テルフタル酸、クロル安息香酸、トリル酸、桂皮酸、トリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸、ナフタル酸(1,4及び1,8)等。これ等のグループの内では、アクリル酸及びメタクリル酸のアルカリ金属塩、殊にカリウム塩が価値の高いエステルに誘導するので、好適である。

溶剤として有用なるアルコール類は25℃に於て約17.5以下の誘電率を持たねばならぬ。このグループは後記のものを包含する： n -アミルアルコール、 n -ヘキシルアルコール、 n -オクチルアルコール、 sec -ブチルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 $tert$ -ブチルアルコール、イソアミルアルコール、 $tert$ -アミルアルコール、 n -ヘプチルアルコール、ベンジルアルコール、 α -フェニルエチルアルコール、 β -フェニルエチルアルコール、 n -ノニルアルコール、 n -デシルアルコール、 n -ドデシルアルコール、 n -テトラデシルアルコール、セチルアルコール及びオクタデシルアルコール、並に

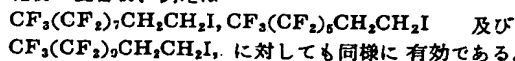
2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチルペンタノール、3、シクロヘキサノール、トリエチルカルビノール、2-、3-及び4-メチル-1-シクロヘキサノール、2-、3-及び4-オクタノール、2-、3-、4-、5-及び6-メチル-1-ヘプタノール、2-、3-及び4-メチル-4-ヘプタノール、1,2,3,4-テトラヒドロ-2-ナフトール、2-エチル-1-ヘキサノール等。前記の総ては25℃に於て17.5以下の誘電率を有する。このグループの内の第3アルコール、特に第3アミルアルコールが好適である。所用の有機酸とこれ等のアルコールとの混合物は誘電率が17.5以下に止まるならば、使用し得るが、混合物の使用は甚々好ましくない。

既述の如く、誘電率が17.5以下である場合にはオレフィンとは殆ど又は全く生成されない。アルコール性溶剤が17.5以上の誘電率を有するならば、誘電率が增大するにつれてオレフィン副産物の量が増加する。これは実例IとVにて実証される。実例Iは17.5以下の誘電率を有するアルコールが80%以上の収率を与えることを示すものである。実例Vは、17.5以上の誘電率を有するエタノールが僅かに50%の収率を与えることを示す。実例Vは、誘電率を考慮することがアルコールにだけ当て嵌ることを示すものであつて、それは極めて低い誘電率を有するテトラヒドロフランが極めて低劣な収率を与えるからである。

反応は125~200℃に於て通常自己圧力下にて行われる。所用特定発足物質と溶剤如何によつて、圧力は1気圧よりも大きいこともあり大きくないこともある。通常、殊に好適なる溶剤第3アミルアルコールの場合には、反応圧力は1気圧を超える。その場合には、反応を封閉容器中にて行わねばならぬ。反応は所用特定アルカリ金属カルボン酸塩、温度と溶剤の如何によつて1~30時間を要する。夫々の特定の場合一つについては最適反応条件を決定する必要がある。一般的にいえば幾分なりとも必要以上に大なる反応時間と温度を避けるのが最もよい。

本発明は無水条件にて行ふ必要がある。この理由により反応物と溶剤を使用前に充分に乾燥せねばならぬ。反応混合物中に水が存在するならば、所望のエステルの収量は甚しく減じ、望まぬオレフィンと他の生成物の生成量が同時に増加する。

本発明は単一発足物質、例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 又は $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ に対しても、或はハロゲン化合物の混合物、例えば



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ に対しても同様に有効である。生成物エステルの多くの用途上、特に発油及び発水刺製造に有用である不飽和エステル製造の場合は、エステル混合物が使用可能であつて分離の必要がない。

本法は便利な装置があればそれにて行ふことができる；二つの要件はその装置が所要の熱を供給し得ること及び発生する圧力に堪えることである。バッチ・オートクレーブ振盪管の如き封閉圧力容器、連続給送圧力オートクレーブ等は総て有用である。生成される不溶性アルカリ金属沃化

物又は臭化物の除去は濾器又は遠心器の何れかの標準装置を以て行われる。多くの場合に、蒸留は減圧の使用を必要とする。

本発明から得られるエステル収率は、適当に使用される場合は、80%を、屢々90%を超える。この予期せぬ収率向上は次例に実証されるように技術界の方法によつて得られる収率に比して顕著である。実例は本発明を説明するためのものであつてその範囲を限定するためのものではない。

技術界によつて教えられる方法に優るところの本法が供与する改良を示すために幾つもの実例を提示する。総ての

*は別段の指示なき限り重量基準である。アクリル系エステルの場合には重合を防ぐために重合抑制剤が使用される。他の場合にはそれは不必要である。

本発明を例示する代表的実例を下文に示す。

第1例

7.2部の1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオール-1-ヨードデカン、3.4部の無水メタクリル酸カリウム、0.1部のヒドロキノロンと25部の既述アルコールの1種との混合物を振盪管に入れ、それを油中に沈めて加熱した。次いで沃化カリウムを濾過によつて除去して生成物を蒸留した。その結果を下に示す。

溶 剤	25℃に於ける 誘電率	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	沃化物 転化率	エステル 収 率
n-アミルアルコール	14.4	175	2	96%	83%
1-ヘキサノール	12.5	135	9.5	90%	91%
1-オクタノール	9.8	135	9.5	93%	91%

生成エステル、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、は4.0mmHgの圧力に於ける沸点118~122℃を有するものであつた。オレフィン副産物、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$ 、は760mmに於ける沸点145~150℃を有するものであつた。

第2例

この実例は本発明の好適なる具体形を例示する。

7.2部の1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオール-1-ヨードデカン、3.4部の無水メタクリル酸カリウム、0.1部のヒドロキノロンと25部の第3アミルアルコール(25℃の誘電率15.60)との混合物を振盪管に入れ、それを油浴中に沈めて2時間200℃に加熱した。沃化カリウムを濾過によつて除き濾液を蒸留して収率87%のエステル、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を得た。沃化物の転化率は>95%であつた。

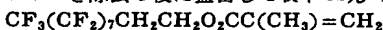
第3例

35.5部の1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオール-1-ヨードオクタン、27.1部の安息香酸ナトリウムと200部の第3アミルアルコールとの混合物を8時間180℃に加熱した。反応混合物の濾過と生成物の分析は安息香酸エステル*

* $\text{C}_8\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ が48%の沃化物転化率に於て85%の収率にて生成されたことを示した。

第4例

7.2部の1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオール-1-ヨードデカン、3.7部の無水メタクリル酸リチウム、0.1部のヒドロキノロンと25部の第3アミルアルコールとの混合物を140℃に於て6時間加熱した。濾過によつて沃化リチウムを除去の後に蒸留して収率81%のエステル、



を得た。沃化物の転化率は79%であつた。

7.2部の前記と同じ沃化物、4.3部の無水メタクリル酸ナトリウム、0.1部のヒドロキノロンと25部のn-アミルアルコールとの混合物を140℃に於て6時間加熱した。沃化物転化率94%に於けるエステルの収率は84%であつた。

第5例

7.2部の第4例使用の沃化物、3.4部の無水メタクリル酸カリウム、0.1部のヒドロキノロンと25部の後記溶剤の1種との混合物を加熱して後記の結果を得た。

溶 剤	25℃に於ける 誘電率	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	ハロゲン化物 転化率	エステル 収 率
エタノール	24.3	140	6	>90%	50%
テトラヒドロフラン	7.39	160	3	>90%	58%
ジメチルホルムアミド	37.6	135	1/2	100%	26%

第5例は二つのことを実証する。第1は、25℃に於て17.5以上の誘電率を有するアルコールは、ハロゲン化物転化率は高いが、低劣なるエステル収率を由来する。第2はハロアルカンとのエステルへの転化に用いられる他の普通の溶剤は、仮令それ等が低い誘電率を有するものであつても、屢々有用でないことがある。

第6例

50部の1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオール-1-

ヨードオクタン、26部の無水メタクリル酸カリウム、1部のP-メトキシフェニルと80部の氷メタクリル酸との混合物を6時間180℃に於て圧力容器中にて加熱した。反応体は或る塩を含む濃厚、粘稠、糖蜜状液体であつた。極めて少量の単量体物質を回収し得た。溶剤と生成物は一部重合化された。

第7例

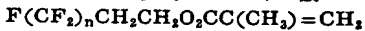
43%の $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、34%の $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 及び

23%の $C_{10}F_{21}CH_2CH_2I$ (全部重量基準)の混合物 907 部、372 部の無水メタクリル酸カリウムと 1500 部の第 3 アミルアルコールとの混合物を振盪オートクレーブ中に於て 7 時間 170℃に於て加熱した。反応混合物を濾過、蒸留して 690 部のメタクリル酸塩混合物(10mmHg 圧力に於ける沸点 70~150℃)を得た。収率は 81%であつた。

勿論、既述ハロゲン化物 $X(C_nF_{2n})CH_2CH_2Y$ の何れをでも第 1~4 及び 7 例に代用して有用なるエステルの高収率が得られることは理解されるべきである。

申請者の新方法はそれによつて総ての種類酸を $Z(C_nF_{2n})CH_2CH_2O_2CR$

の種類エステルに転化し得るところのものである；これ既述の従前の技術の方法には当て嵌らないことである。本法は回収する必要のない比較的廉価なる試薬(銀を含まず)を使用する。また、その反応は、相当に有用なるエステルを生成する他に、技術界に発表されている方法よりは迅速である。これ等のエステルは、その種類如何によつて種々の用途を有する。例えば、不飽和エステルは発油及び発水剤製造に有用である。メタクリル酸エステル



[但し、 n は 6~12]はこの目的には特に有用である。それ等は、織物等に発油及び発水性を与える重合体、特にそれ等を非弗素化メタクリル酸重合体との混合体として使用される場合有効なるものに遊離基触媒を以て重合される。それ等は米国特許 2803615 の組成組と同一方式にて使用される。飽和エステルは種々の用途を有する。例えば、それ等を溶剤又は反応媒として使用し得る。Park 等 [I. Org. Chem., 23, 1166(1958)]によつて実証された通り、それ等を対応するアルコール $F(C_nF_{2n})CH_2CH_2OH$ 及び $HOCH_2-CH_2(C_nF_{2n})CH_2CH_2OH$ に加水分解することも可能である。多塩基酸、特にフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の如き芳香族多塩基酸のエステルは潤滑油、作動液等用の高沸点安定液として有用である。

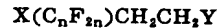
既述代表的实例は理解され且実施され得る如く、この全明細書発表の範囲内に於て変形して事実上同一結果を達成することができる。

本発明の多くの見掛け上大幅に異なる具体形を本発明の精神と範囲から逸脱することなしに作り得る如く、本発明は特許請求に明示する以外は本発明の特定具体形に限定されるものでないことは理解されるべきである。

発明の態様：

- 1 $X(C_nF_{2n})CH_2CH_2Y$ の構造を有するハロゲン化物を $Z(C_nF_{2n})CH_2CH_2O_2CR$ の構造を有するエステルに転化する方法 [但し、 X は弗素と CH_2CH_2Y とからなり Y は臭素と沃度とからなり Z は弗素と $RCO_2CH_2CH_2-$ とからなる； RCO_2- 基はモノー及びポリカルボン有機

酸とからなる一員の親核性置換分のない残りであり n は 1~約 16 である] 前述方法は、ハロゲン化物



をアルカリ金属カルボン酸塩 MO_2CR [但し、 M はアルカリ金属である]と共に、25℃に於て約 17.5 以下の誘電率を有する一価アルコール溶剤中にて、約 125℃~200℃の反応温度に於て、約 1~約 30 時間自己圧力下に於て加熱すること及び反応混合物からエステル $Z(C_nF_{2n})CH_2CH_2O_2CR$ を回収することからなるものである。

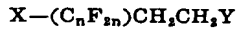
- 2 $X(C_nF_{2n})CH_2CH_2Y$ の構造が

$F(CF_2)_nCH_2-CH_2I$ であり n が 6~12 であるところの第 1 項記載の方法。

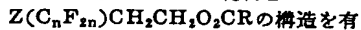
- 3 アルカリ金属カルボン酸塩 MO_2CR がメタクリル酸カリウムであるところの第 1 項又は第 2 項記載の方法。

- 4 溶剤が第 3 アミルアルコールであるところの第 1~第 3 項各項記載の方法。

- 5 実質的に既に発表 1 記載せるが如き、



の構造を有するハロゲン化物を



の構造を有するエステルに転化する方法。

特許請求の範囲

- 1 $X(C_nF_{2n})CH_2CH_2Y$

(但し X は弗素又は CH_2CH_2Y , Y は臭素又は沃度 n は 1~約 16 の数。)

なるハロゲン化物を



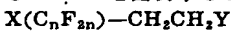
(但し M はアルカリ金属、 RCO_2 はモノ又はポリカルボン有機酸の 1 種の親核性置換分のない残基。)

なるアルカリ金属カルボン酸塩と、25℃に於て約 17.5 以下の誘電率を有する 1 価アルコール溶剤中で、約 125~200℃の反応温度に於て、約 1~約 30 時間自己圧力下で加熱し、反応混合物から



(但し Z は弗素又は $RCO_2CH_2CH_2-$ 基、 n は前記と同じ。)

なるエステルを回収することを特徴とする



なる構造のハロゲン化物を



なるエステルに転化方法。